

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-140349

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
C08F 12/22  
C08F 14/26  
C08F 14/28  
C08F 16/26  
C08F 16/38  
C08F 20/22  
C08F 20/28  
C08F 20/44  
C08F 32/04  
G03F 7/004  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-339439

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.2001

(72)Inventor : FUJIMORI TORU  
KANNA SHINICHI

## (54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition causing little problem relating to developing defects.

SOLUTION: The positive resist composition is characterized in containing (A) a fluorine group-containing resin which has a structure substituted with a fluorine atom in the main chain and/or side chain of the polymer skeleton and which is decomposed by the effect of an acid to increase the solubility with an alkali developing liquid, (B) a compound which generates an acid by irradiation with active rays or radiation, and (D) a nitrogen-containing compound having at least one fluorine atom.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-140349

(P2003-140349A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 12/22		C 0 8 F 12/22	4 J 1 0 0
14/26		14/26	
14/28		14/28	
16/26		16/26	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 53 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-339439(P2001-339439)

(22) 出願日 平成13年11月5日 (2001.11.5)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 渡那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 現像欠陥の問題が少ないポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物、及び(D) 少なくとも一つのフッ素原子を含有する含窒素化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物、及び(D) 少なくとも一つのフッ素原子を含有する含窒素化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 (A) の樹脂が、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 180nm以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、180nm以下の遠紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っているが、これらフッ素樹脂を有するレジストにおいても現像欠陥の問題に関して不十分であった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のフォトリソ組成物の公知技術では、安定なパターンが得られず、また現像欠陥の問題が見られるため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、180nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に生じる現像欠陥の問題が改善されたポジ型レジスト組成物を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特

性に留意し鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂及びフッ素原子を含有する含窒素化合物を組み合わせることによって上記目的が達成されることを見出し、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0010】(1) (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物、及び(D) 少なくとも一つのフッ素原子を含有する含窒素化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【0011】(2) (A) の樹脂が、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】(3) 180nm以下の波長の遠紫外光による露光用組成物であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】以下に、好ましい態様を記載する。

(4) 更に(E) 酸拡散抑制剤として、塩基性窒素原子を有する化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】(5) (B) 成分の化合物が、活性光線又は放射線の照射により、炭素原子数2以上のパーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアリールスルホン酸、もしくはパーフルオロアルキル基が置換したアリールスルホン酸を発生するスルホニウム塩、又はヨードニウム塩の化合物から選択されることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

10 【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

〔(A) 成分 フッ素基含有樹脂〕本発明(A)におけるフッ素基含有樹脂は、フッ素原子が置換した構造をポリマーの主鎖及び／又は側鎖に有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有することを特徴とする樹脂であり、好ましくはパーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂である。

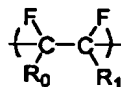
【0016】具体的には、下記一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂である。

【0017】

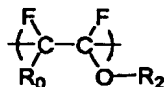
【化1】

(4)

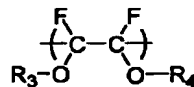
5



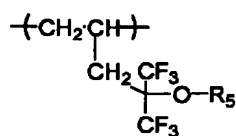
(I)



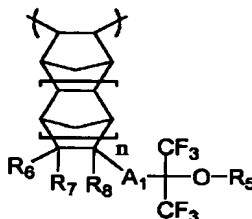
(II)



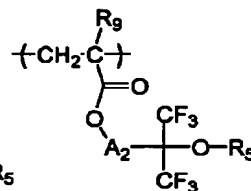
(III)



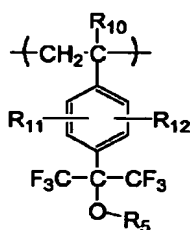
(IV)



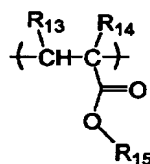
(V)



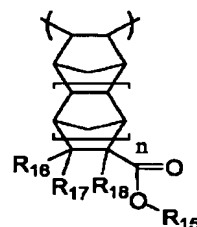
(VI)



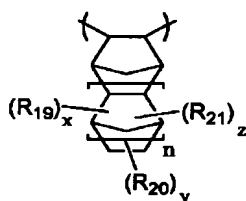
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

【0018】一般式中、 $\text{R}_0$ 、 $\text{R}_1$ は水素原子、フッ素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また $\text{R}_0$ と $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_0$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_4$ が結合し環を形成してもよい。 $\text{R}_5$ は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

【0019】 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ

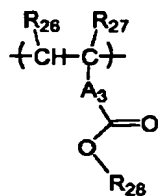
基、アシル基又は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{14}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0020】 $\text{R}_{15}$ はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{18}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{15}$ を表す。 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

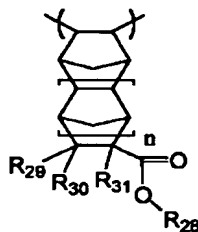
40

50

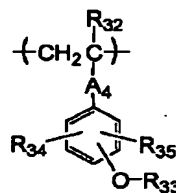
【0021】 $A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 $R_{25}$ は水素原子、置換基を有し\*



(XI)



(XII)

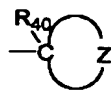


(XIII)

【0024】式中、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{32}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ は $-C(R_{36})(R_{37})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは下記一般式 (XIV) の基を表す。

【0025】

【化3】



(XIV)

【0026】式中、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。

【0027】 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ は同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つ、又は $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。また、形成された環には、オキソ基を含有してもよい。 $R_{40}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

【0028】 $A_3 \sim A_4$ は、単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアル

キレン基又はアリーレン基を表す。 $n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～4の整数を表す。

【0022】本発明において (A) の樹脂は、好ましくは更に下記一般式 (XI) ～ (XIII) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。

【0023】

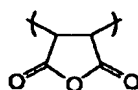
【化2】

キレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。 $Z$ は炭素原子と共に単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。 $n$ は0又は1を表す。

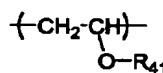
【0029】また本発明においては、フッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為、下記一般式 (XV) ～ (XVII) で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有してもよい。

30 【0030】

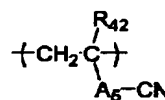
【化4】



(XV)



(XVI)



(XVII)

【0031】式中、 $R_{41}$ は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{42}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $A_5$ は単結合、置換基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。

【0032】また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂 (A) として、下記一般式 (I A) 及び (I I A) で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式 (I I A) 及び (V I A)

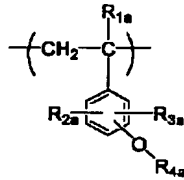
50

9

で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。これら、下記一般式(I A)及び(I I A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに下記一般式(I I A)及び(V I A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂(A)は、更に前記一般式(I)~(V)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

【0033】

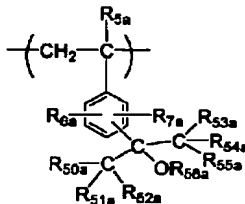
【化5】



(I A)

【0034】

【化6】

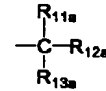


(II A)

【0035】一般式(I A)及び(I I A)中、 $R_{1a}$ 及び $R_{5a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{2a}$ 、 $R_{3a}$ 、 $R_{6a}$ 及び $R_{7a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。 $R_{50a} \sim R_{55a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{50a} \sim R_{55a}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{56a}$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。 $R_{4a}$ は、下記一般式(IV A)又は(V A)の基を表す。

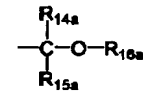
【0036】

【化7】



(IV A)

10

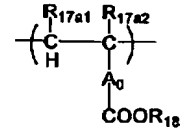


(V A)

【0037】一般式(IV A)中、 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 及び $R_{13a}$ は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。一般式(V A)中、 $R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{16a}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{11a} \sim R_{16a}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

【0038】

【化8】



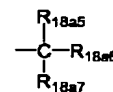
(VI A)

【0039】一般式(V I A)中、 $R_{17a1}$ 及び $R_{17a2}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a}$ は、 $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(R_{18a3})$ 又は $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(OR_{18a4})$ を表す。 $R_{18a1} \sim R_{18a4}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a3}$ の内の2つ又は $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a4}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。 $A_0$ は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表すが、単結合であることが好ましい。

【0040】これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(V I A)中の $R_{18a}$ が下記一般式(V I A-A)又は一般式(V I A-B)で表される基であるのが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(I A)中の $R_{1a}$ 、一般式(I I A)中の $R_{5a}$ 及び一般式(V I A)中の $R_{17a2}$ の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0041】

【化9】

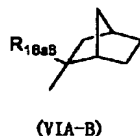


(VI A-A)



【0042】

【化10】



【0043】一般式(VIA-A)中、 $R_{10a}$ 及び $R_{10a8}$ は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{10a7}$ は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

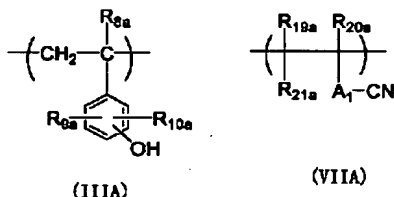
【0044】一般式(VIA-B)中、 $R_{10a}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリアル基を表す。

【0045】また、上記一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂、並びに上記一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂

(A)は、更に下記一般式(IIIA)又は(VIIA)で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有していてもよい。

【0046】

【化11】



【0047】一般式(IIIA)中、 $R_{9a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{9a}$ 及び $R_{10a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリアル基若しくはアラルキル基を表す。一般式(VIIA)中、 $R_{10a}$ 及び $R_{20a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{21a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は $-A_1-CN$ 基を表す。 $A_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0048】上記アルキル基としては、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3~8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプ

チル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6~20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ビネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0049】パーフルオロアルキル基としては、例えば炭素数4~12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロデシル基等を好ましくあげることができる。ハロアルキル基としては、例えば炭素数1~4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0050】アリアル基としては、例えば炭素数6~15個のアリアル基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。アラルキル基としては、例えば炭素数7~12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2~8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0051】アルコキシ基としては、例えば炭素数1~8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。アシル基としては、例えば炭素数1~10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。アシロキシ基としては、炭素数2~12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルキニル基としては、炭素数2~5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙

げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0052】アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0053】2価の連結基とは、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は $-O-CO-R_{2,2}$ 、 $-CO-O-R_{2,2}$ 、若しくは $-CO-N(R_{2,2})-R_{2,2}$ を表す。 $R_{2,2}$ 、 $R_{2,2}$ 及び $R_{2,2}$ は、同じでも異なってもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基を表す。 $R_{2,2}$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

【0054】 $R_0$ と $R_1$ 、 $R_0$ と $R_2$ 、 $R_1$ と $R_4$ が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサラン環、フラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等が挙げられる。 $R_{3,6}$ ～ $R_{3,9}$ の内の2つ、又は $R_{3,6}$ ～ $R_{3,7}$ と $R_{3,9}$ の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。

【0055】 $R_{1,1}$ ～ $R_{1,6}$ の内の2つ、 $R_{1,1,1}$ ～ $R_{1,3,3}$ の内の2つ又は $R_{1,1,1}$ 、 $R_{1,1,2}$ 、 $R_{1,1,4}$ の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例えばシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペンタメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ピラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等を挙げることができる。

【0056】Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであ

て、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、a-ビネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。

【0057】またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0058】本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 、 $-O-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-O-C(R_{0,1})(R_{0,2})COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,9})$ 、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 等が挙げられる。 $R_{3,6}$ ～ $R_{3,9}$ は上記と同義であり、 $R_{0,1}$ 、 $R_{0,2}$ は水素原子、上記で示した置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0059】好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、t-アルキルカーボネート基、t-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0060】一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(xv)～(xv)

II) で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に 0~70 モル%、好ましくは 10~60 モル%、更に好ましくは 20~50 モル%の範囲で使用される。

【0061】本発明の(A)の樹脂としては、一般式(I)~(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)~(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。また、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)~(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)~(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

【0062】更に、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)~(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)~(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。これにより、樹脂における 157 nm の透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッチング性の低下を抑えることができる。

【0063】本発明の(A)の樹脂が、一般式(I)~(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)~(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)~(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 0~70 モル%、好ましくは 10~60 モル%、更に好ましくは 20~50 モル%の範囲で使用される。一般式(IV)~(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 10~80 モル%、好ましくは 30~70 モル%、更に好ましくは 35~65 モル%の範囲で使用される。

【0064】本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)~(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)~(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)~(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 10~80 モル%、好ましくは 30~70 モル%、更に好ましくは 35~65 モル%の範囲で使用される。一般式(VIII)~(X)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 0~70 モル%、好ましくは 10~60 モル%、更に好ましくは 20~50 モル%の範囲で使用される。

【0065】本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)~(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)~(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)~(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に 10~80 モル%、好ましくは 30~70 モル%、更に好ましくは 35~65 モル%の範囲で使用される。一般式(XV)~(XVII)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、

一般的に 0~70 モル%、好ましくは 10~60 モル%、更に好ましくは 20~50 モル%の範囲で使用される。

【0066】一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5~80 モル%、好ましくは 10~75 モル%、更に好ましくは 20~70 モル%である。一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5~80 モル%、好ましくは 10~70 モル%、更に好ましくは 20~65 モル%である。一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(VIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 5~80 モル%、好ましくは 10~70 モル%、更に好ましくは 20~65 モル%である。これらのフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 1~40 モル%、好ましくは 3~35 モル%、更に好ましくは 5~30 モル%である。これらのフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(VIIA)で示される繰り返し単位の含量は、一般的に 1~40 モル%、好ましくは 3~35 モル%、更に好ましくは 5~30 モル%である。

【0067】本発明(A)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のボジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0068】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物である。

【0069】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は 1~10 のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $\alpha$ -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 $\alpha$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート 2, 2

ルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カブロン酸アリル、カブリン酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

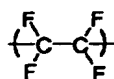
【0073】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0074】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

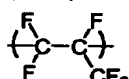
【0075】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジェチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ヘキサクロルスチレン）を含む。

チレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシチレン、ビニルナフタレン；

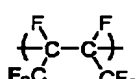
【0076】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸 10  
あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、\*



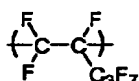
(F-1)



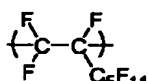
(F-2)



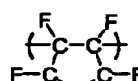
(F-3)



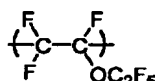
(F-4)



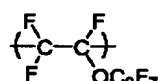
(F-5)



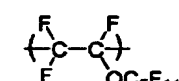
(F-6)



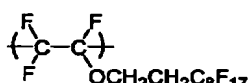
(F-7)



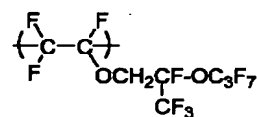
(F-8)



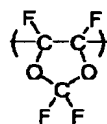
(F-9)



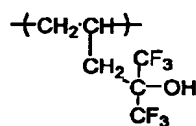
(F-10)



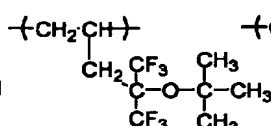
(F-11)



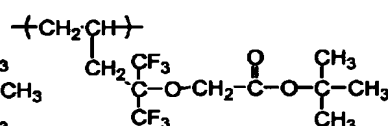
(F-12)



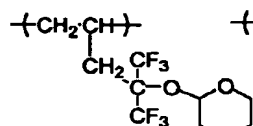
(F-13)



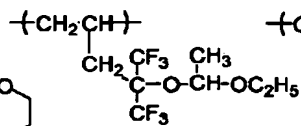
(F-14)



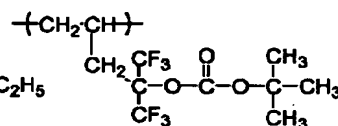
(F-15)



(F-16)



(F-17)



(F-18)

【0079】

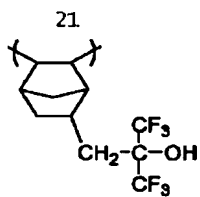
【化13】

\*ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

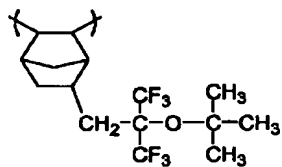
【0077】以下に一般式(I)~(X)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0078】

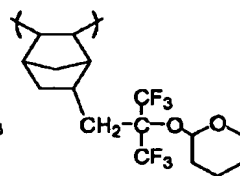
【化12】



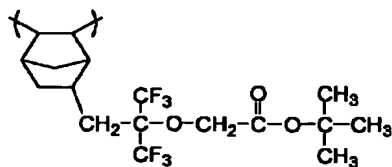
(F-19)



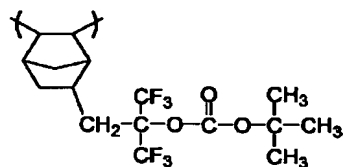
(F-20)



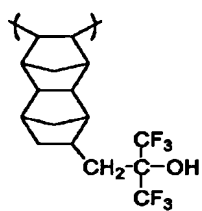
(F-21)



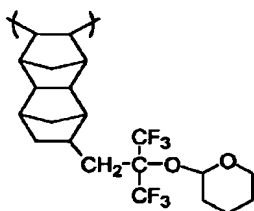
(F-22)



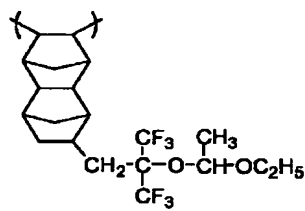
(F-23)



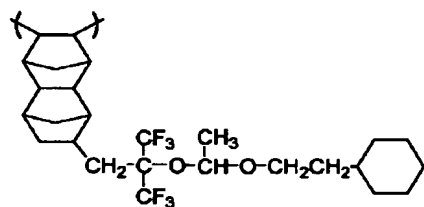
(F-24)



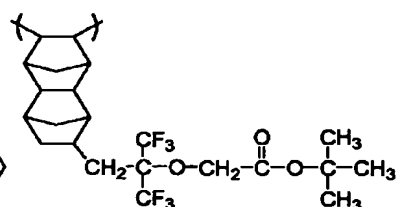
(F-25)



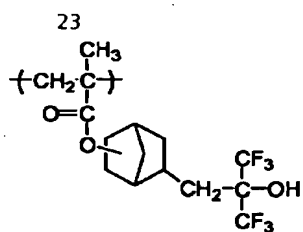
(F-26)



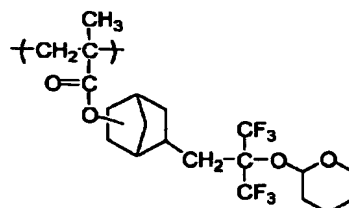
(F-27)



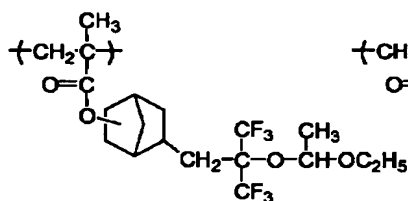
(F-28)



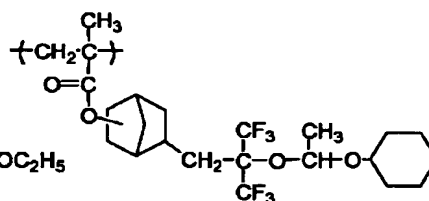
(F-29)



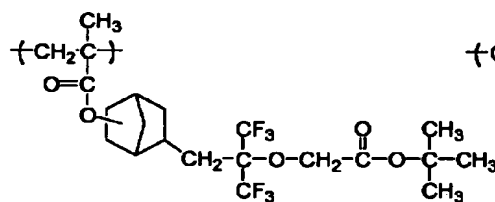
(F-30)



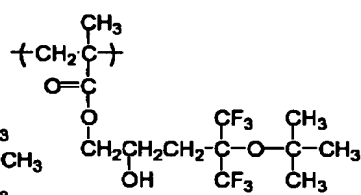
(F-31)



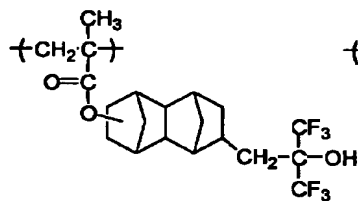
(F-32)



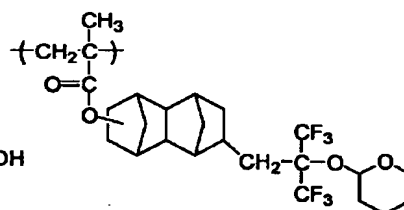
(F-33)



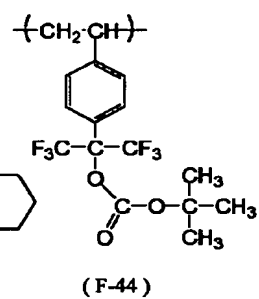
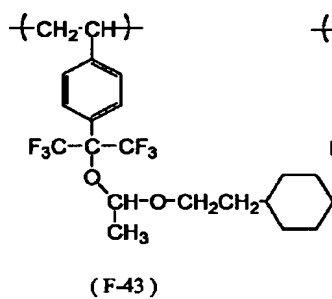
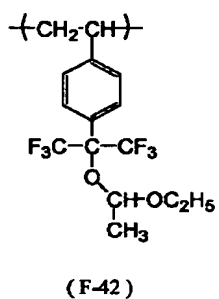
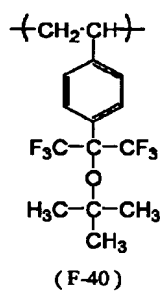
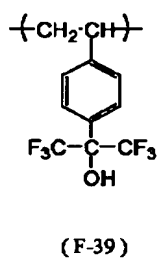
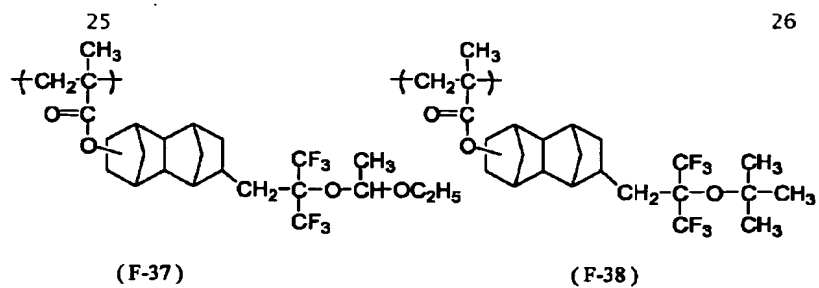
(F-34)



(F-35)



(F-36)

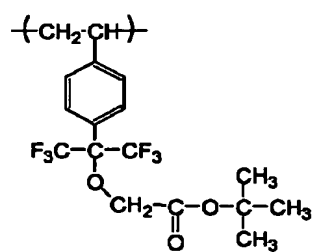


【0082】

【化16】

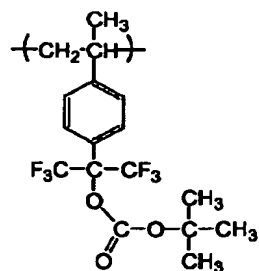


27

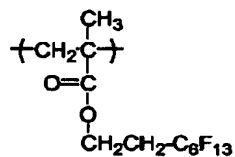


(F-45)

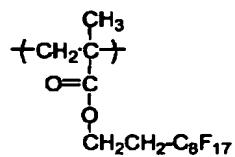
28



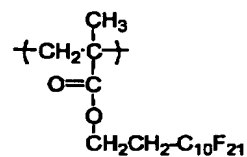
(F-46)



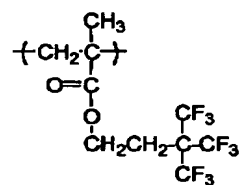
(F-47)



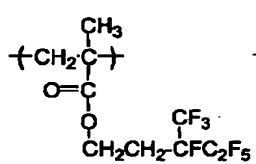
(F-48)



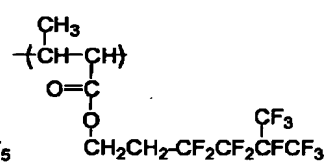
(F-49)



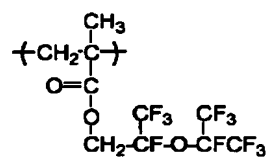
(F-50)



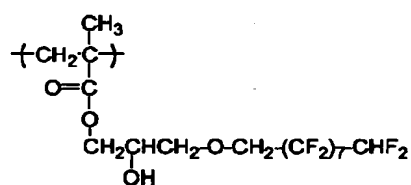
(F-51)



(F-52)



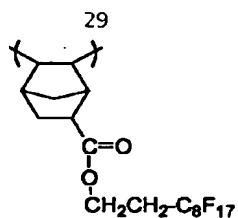
(F-53)



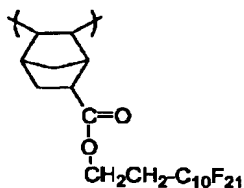
(F-54)

[0083]

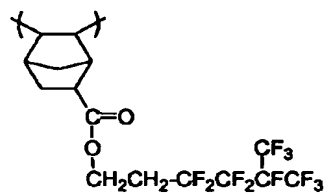
[化17]



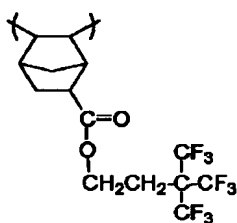
(F-55)



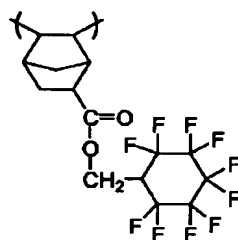
(F-56)



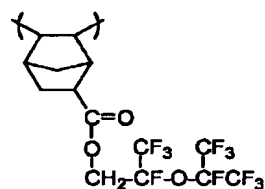
(F-57)



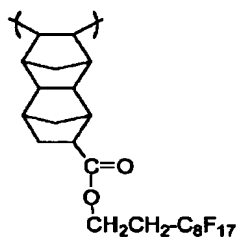
(F-58)



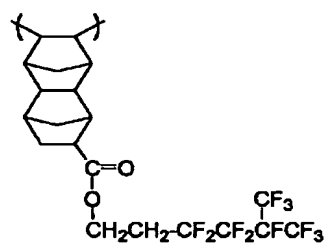
(F-59)



(F-60)

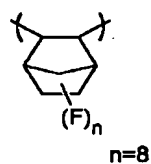


(F-61)

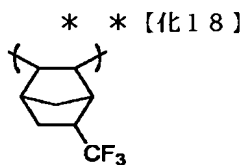


(F-62)

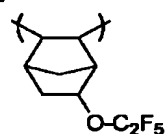
【0084】



(F-63)



(F-64)

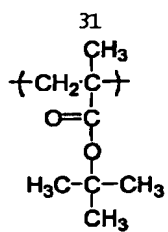


(F-65)

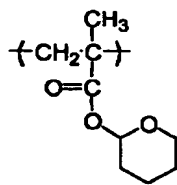
【0085】また一般式 (XI) ~ (XIII) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0086】

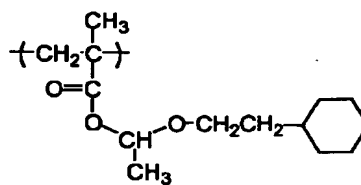
【化19】



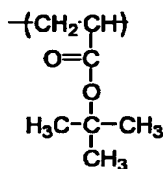
(B-1)



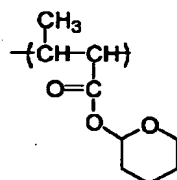
(B-2)



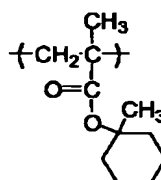
(B-3)



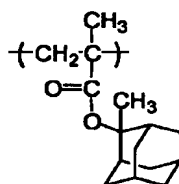
(B-4)



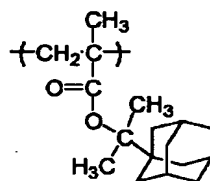
(B-5)



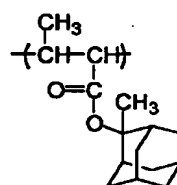
(B-6)



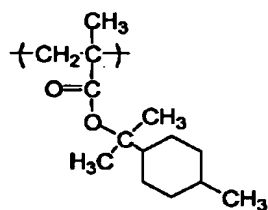
(B-7)



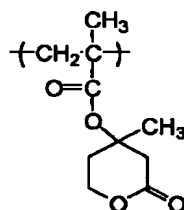
(B-8)



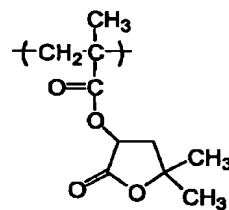
(B-9)



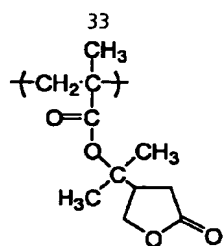
(B-10)



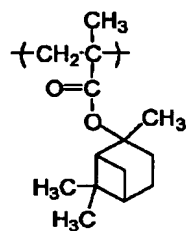
(B-11)



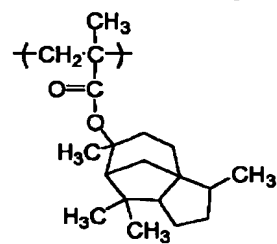
(B-12)



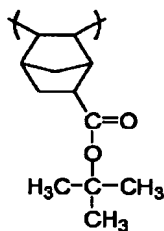
(B-13)



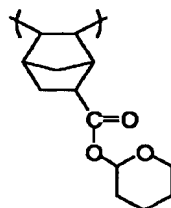
(B-14)



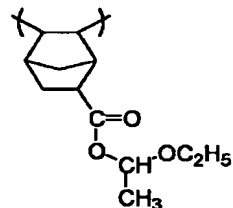
(B-15)



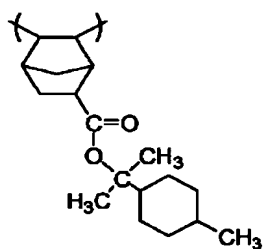
(B-16)



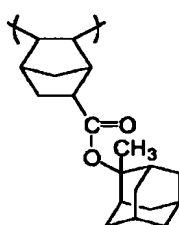
(B-17)



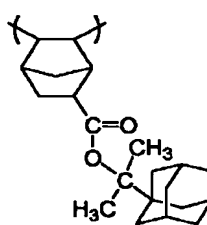
(B-18)



(B-19)



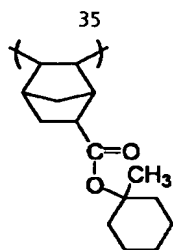
(B-20)



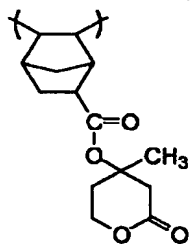
(B-21)

(19)

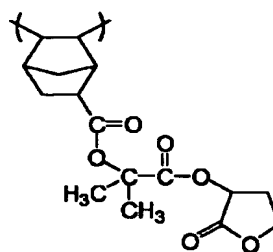
36



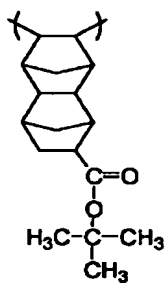
(B-22)



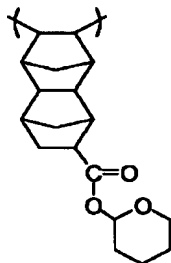
(B-23)



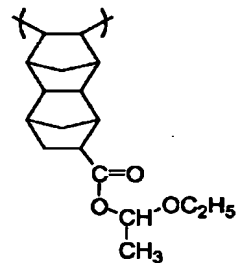
(B-24)



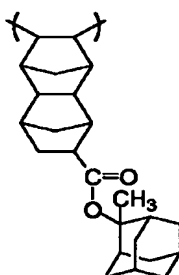
(B-25)



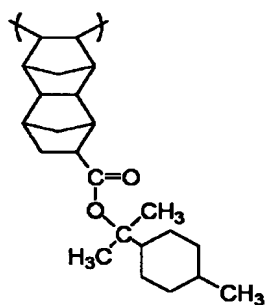
(B-26)



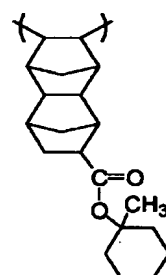
(B-27)



(B-28)



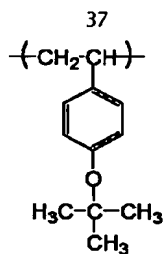
(B-29)



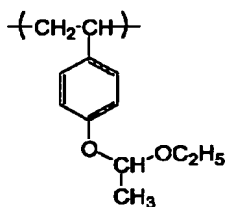
(B-30)

[0089]

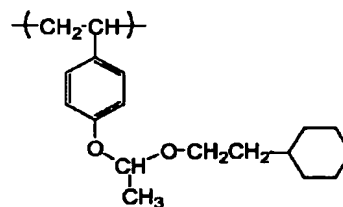
[化22]



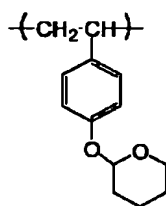
(B-31)



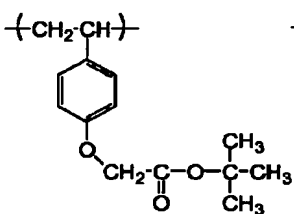
(B-32)



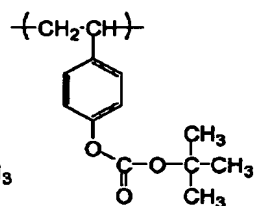
(B-33)



(B-34)



(B-35)

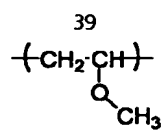


(B-36)

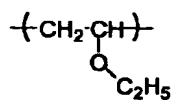
【0090】また一般式 (xvi) ~ (xvii) で表される 【0091】  
 繰り返し構造単位 of 具体例を示すが、本発明はこれに限 20 【化23】  
 定されるものではない。

(21)

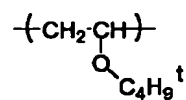
40



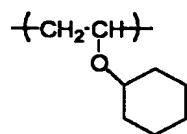
(C-1)



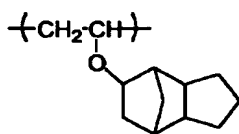
(C-2)



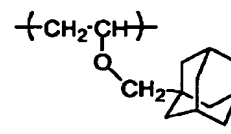
(C-3)



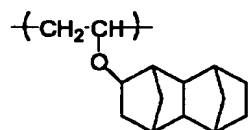
(C-4)



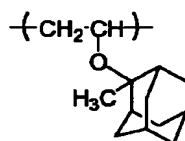
(C-5)



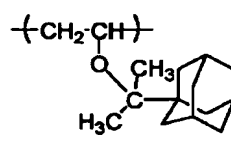
(C-6)



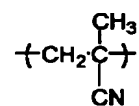
(C-7)



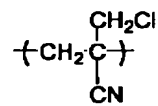
(C-8)



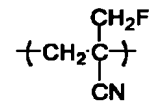
(C-9)



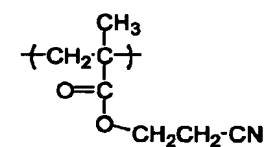
(C-10)



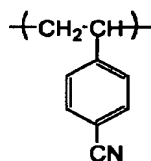
(C-11)



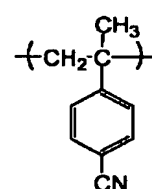
(C-12)



(C-13)



(C-14)

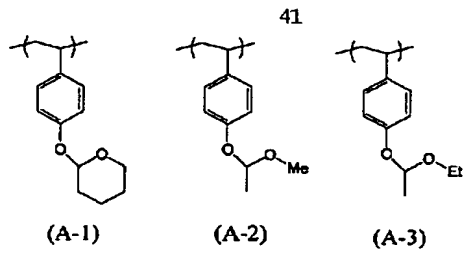


(C-15)

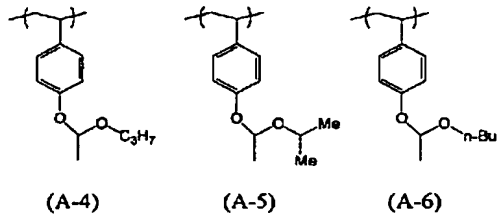
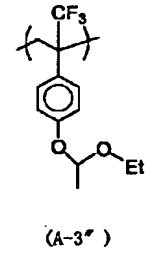
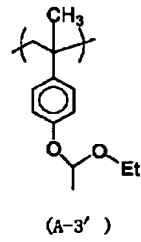
【0092】以下に、一般式 (I A) で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0093】

【化24】

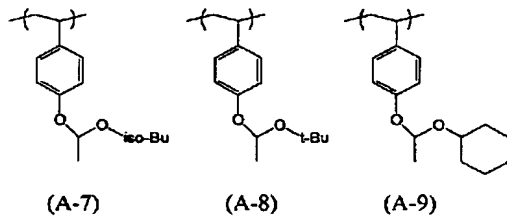


\* [0094]  
[化25]



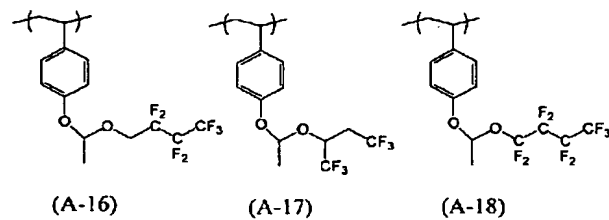
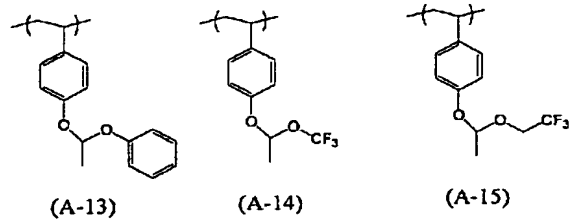
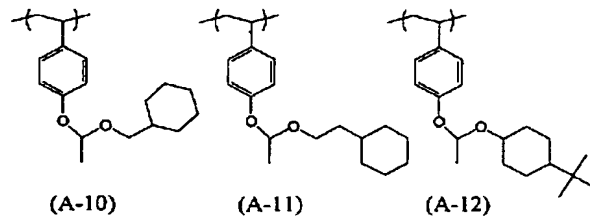
10

[0095]  
[化26]



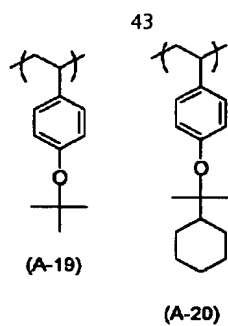
20

\*

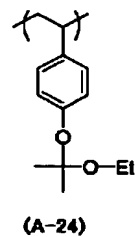


[0096]  
[化27]



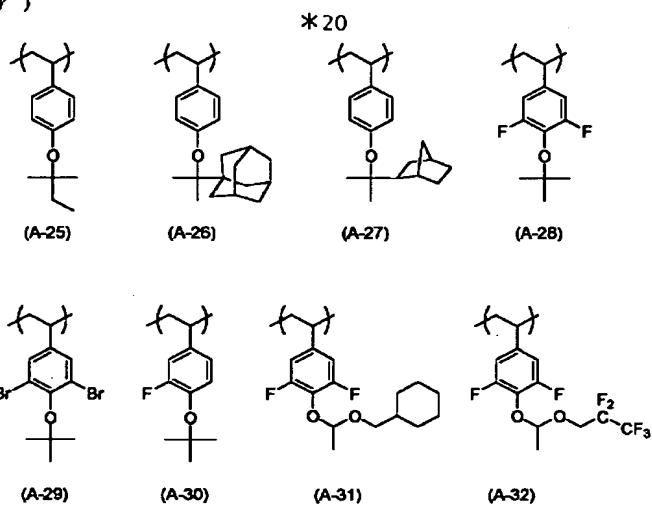
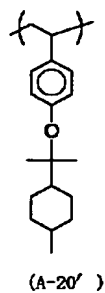


\*【0098】  
【化29】



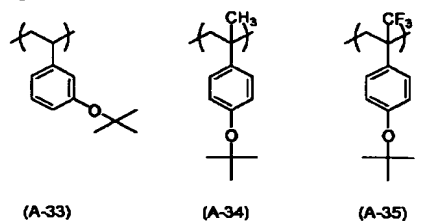
【0097】  
【化28】

10 【0099】  
【化30】

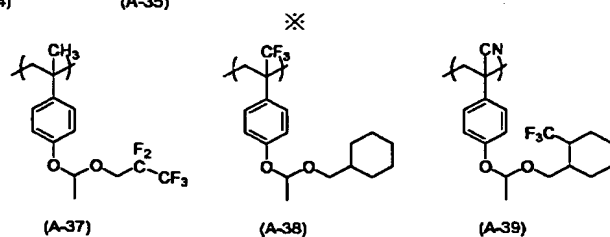


【0100】  
【化31】

※【0101】  
【化32】



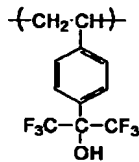
40



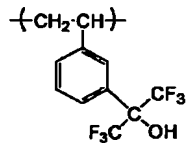
【0102】以下に、一般式(IIA)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0103】

【化33】



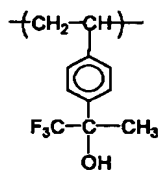
(II-1)



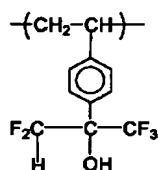
(II-2)

【0104】

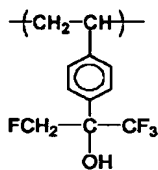
【化34】



(II-1')



(II-1'')

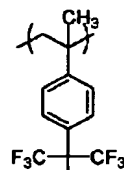


(II-1''')

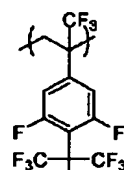
10

【0105】

【化35】



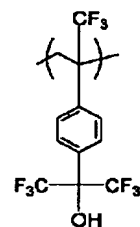
(II-3)



(II-4)

【0106】

【化36】



(II-3')

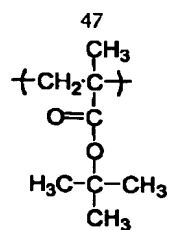
20

【0107】更に、一般式(IIA)で表される繰り返し単位の具体例として、先に例示した(F-40)～(F-45)を挙げることができる。

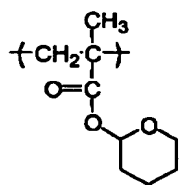
【0108】以下に、一般式(VIA)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

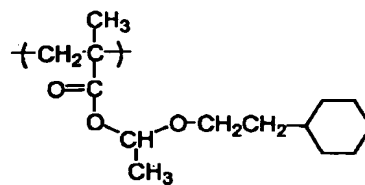
【化37】



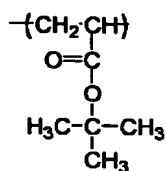
(B-1)



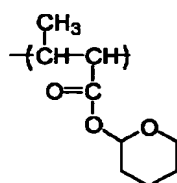
(B-2)



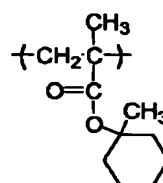
(B-3)



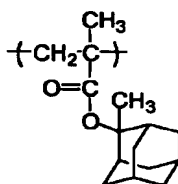
(B-4)



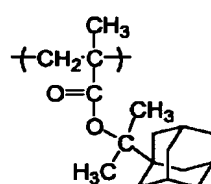
(B-5)



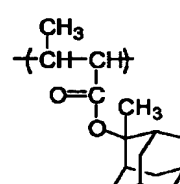
(B-6)



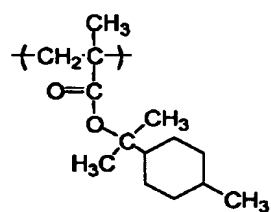
(B-7)



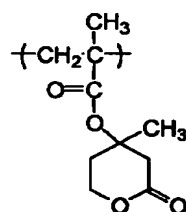
(B-8)



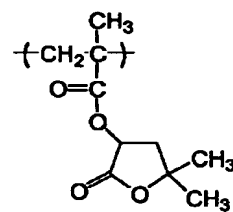
(B-9)



(B-10)

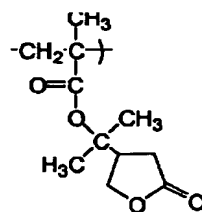


(B-11)

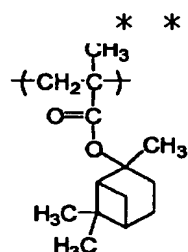


(B-12)

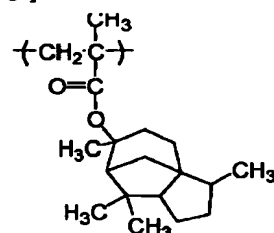
[0110]



(B-13)



(B-14)



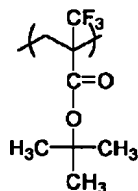
(B-15)

\* \* [化38]

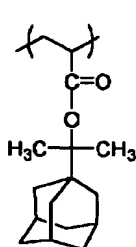
[0111]

[化39]

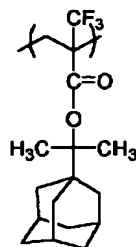
49



(B-1')



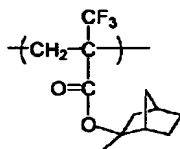
(B-8')



(B-8'')

【0112】

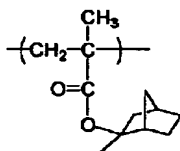
【化40】



(B-12')

【0113】

【化41】



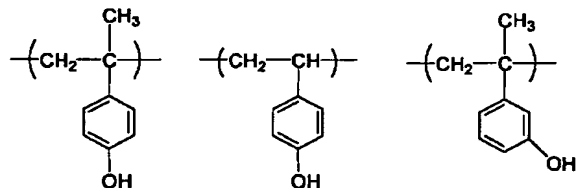
(B-12'')

【0114】更に、一般式(VIA)で表される繰り返し単位  
の具体例として先に例示した(F-29)～(F-38)及び(F-47)～(F-54)を挙げるこ  
と 30  
ができる。

【0115】以下に、一般式(IIIA)で表される繰  
り返し構造単位具体例を示すが、本発明はこれに限定  
されるものではない。

【0116】

【化42】



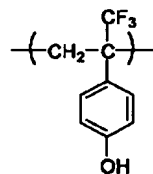
(III-1)

(III-2)

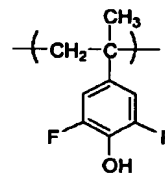
(III-3)

【0117】

【化43】



(III-4)

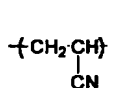


(III-5)

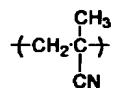
【0118】以下に、一般式(VIIA)で表される繰  
り返し構造単位具体例を示すが、本発明はこれに限定  
されるものではない。

【0119】

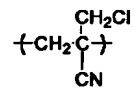
【化44】



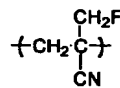
(VII-1)



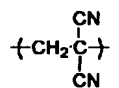
(VII-2)



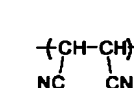
(VII-3)



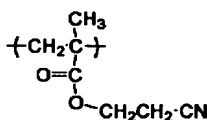
(VII-4)



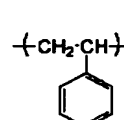
(VII-5)



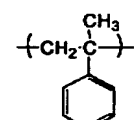
(VII-6)



(VII-7)



(VII-8)



(VII-9)

40 【0120】上記具体例で表される繰り返し構造単位  
は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用い  
てもよい。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂  
(A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000～2  
00,000であり、更に好ましくは3,000～2  
0,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10  
であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範  
囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、  
解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁が  
スムーズであり、ラフネス性に優れる。

50 【0121】本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全

固形分を基準として、一般的に50～100重量%、好ましくは60～98重量%、更に好ましくは65～95重量%の範囲で使用される。

【0122】[(B)成分 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下光酸発生剤と呼ぶことがある。)]本発明の組成物には、成分(B)として活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有する。そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0123】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、 $\alpha$ -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0124】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

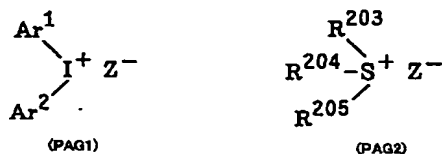
【0125】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0126】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0127】(1)下記的一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0128】

〔化45〕



【0129】ここで式 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0130】 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒロドキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

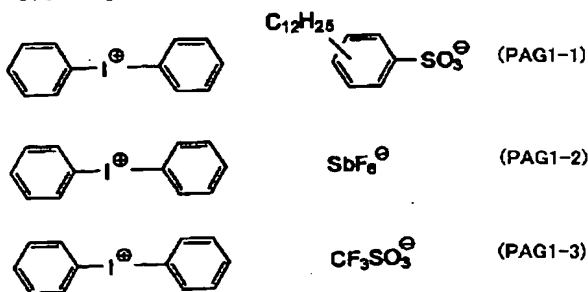
【0131】 $\text{Z}^-$ は対アニオンを示し、例えば $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0132】また $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ のうちの2つ及び $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0133】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0134】

30 〔化46〕

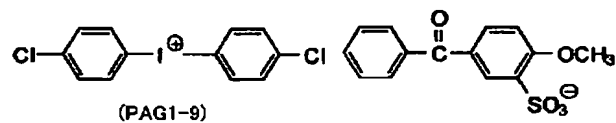
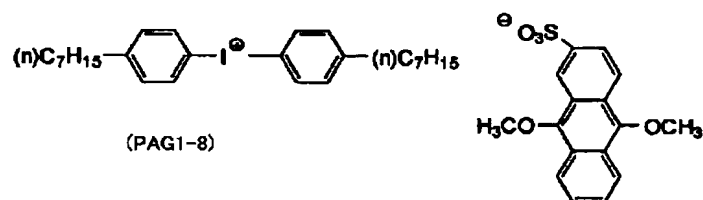
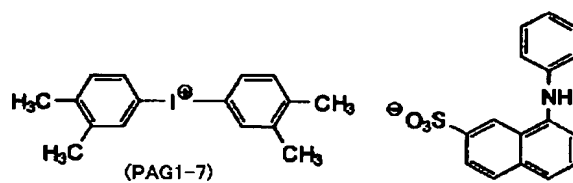
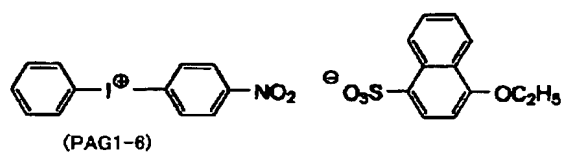
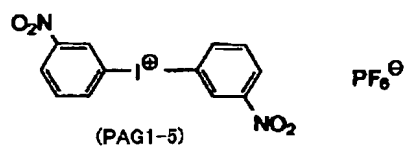
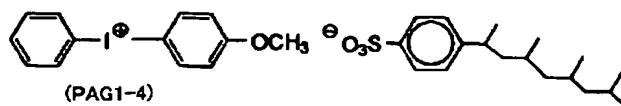


40 【0135】

〔化47〕

53

54

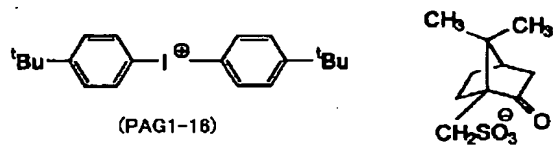
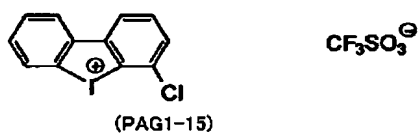
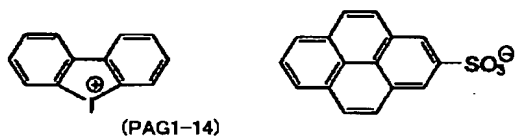
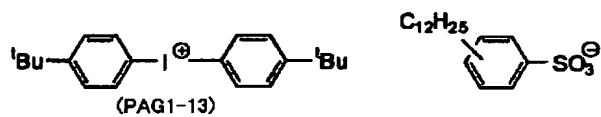
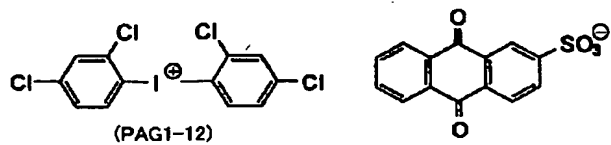
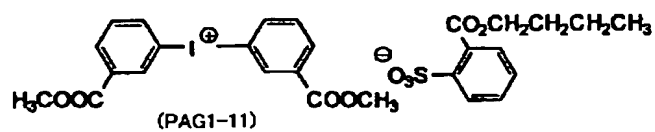
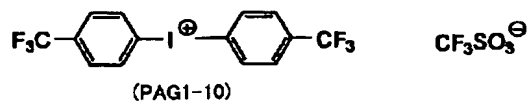


【0136】

【化48】

55

56

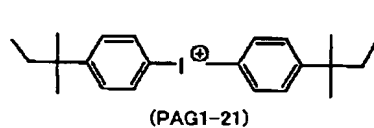
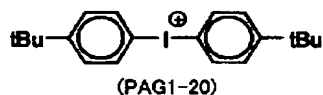
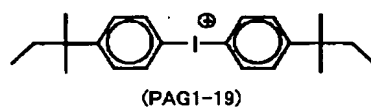
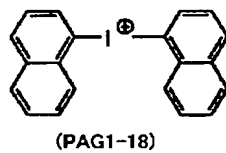
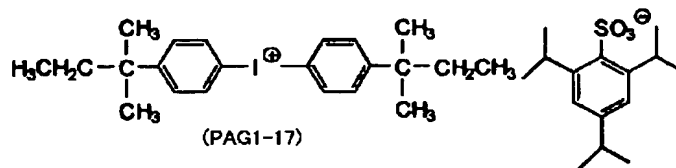


【0137】

【化49】

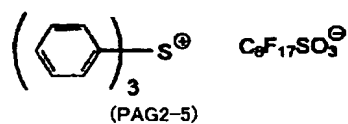
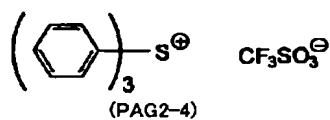
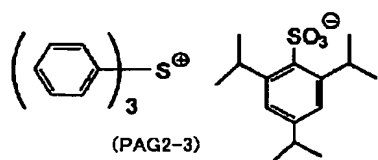
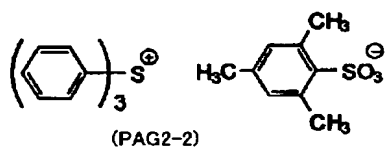
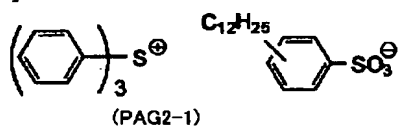
57

58



【0138】

【化50】



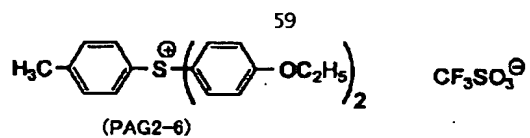
30

40

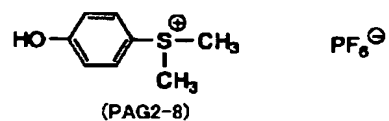
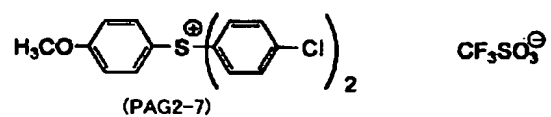
【0139】

【化51】

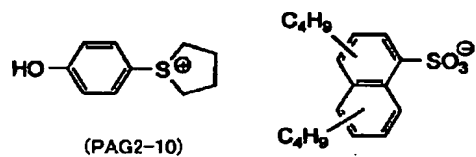
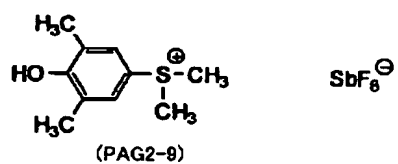




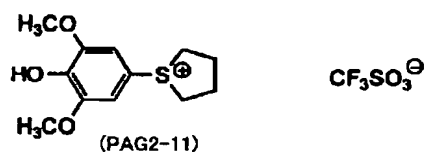
[0140]  
[化52]



10

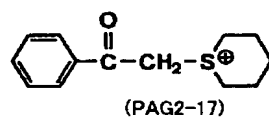
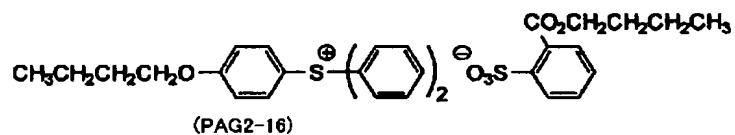
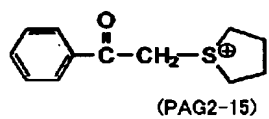
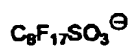
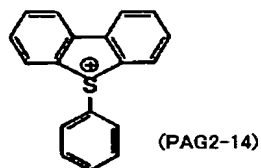
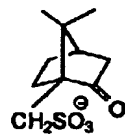
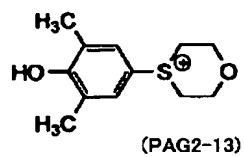
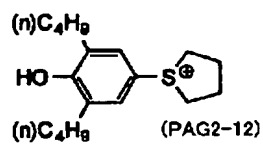


20



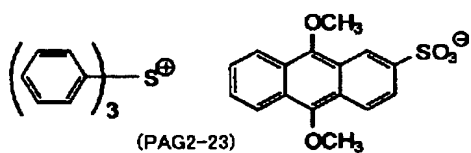
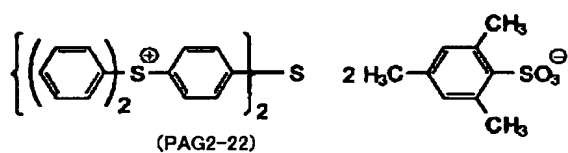
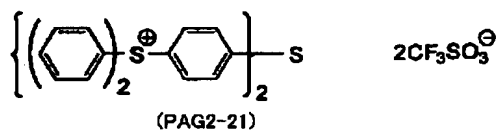
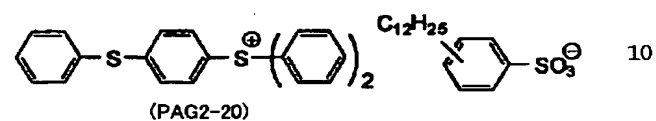
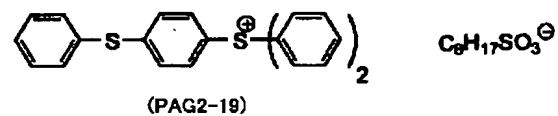
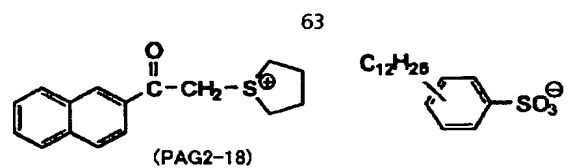
61

62



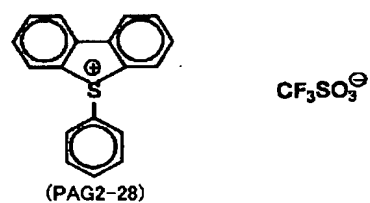
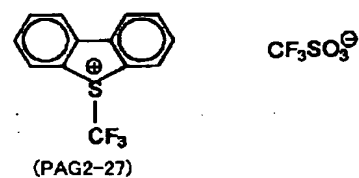
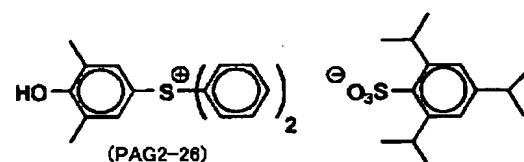
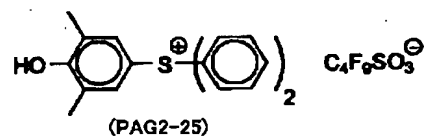
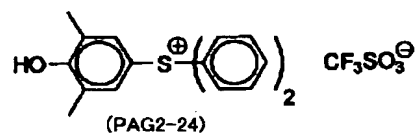
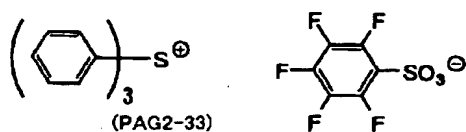
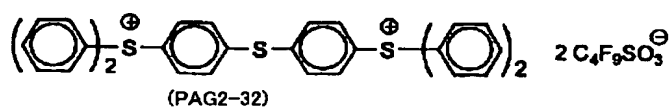
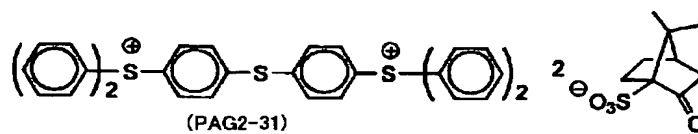
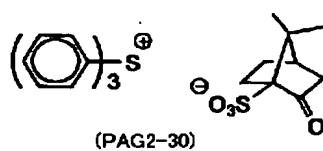
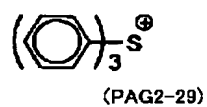
【0141】

【化53】



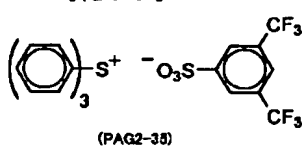
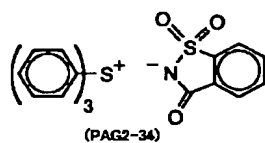
[0142]  
[化54]

[0143]  
[化55]



【0144】

\* \* 【化56】

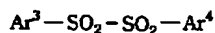


【0145】一般式(PAG1)、(PAG2)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

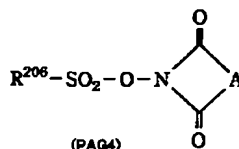
※【0146】(2)下記一般式(PAG3)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG4)で表されるイミノスルホネート誘導体。

10 【0147】

※ 【化57】



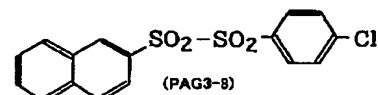
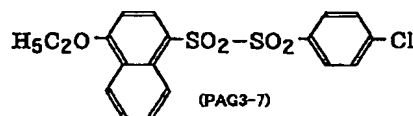
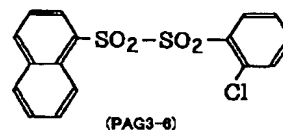
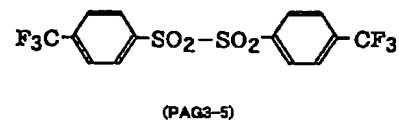
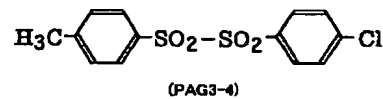
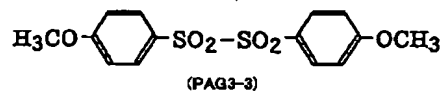
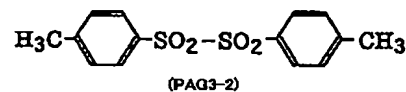
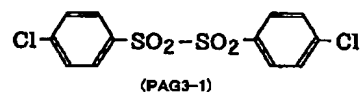
(PAG3)



【0148】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0149】

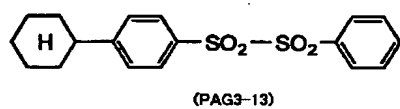
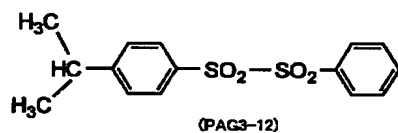
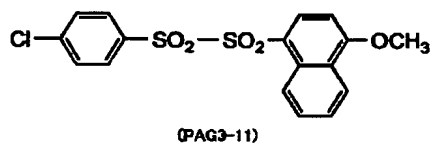
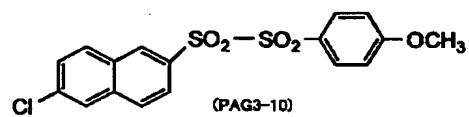
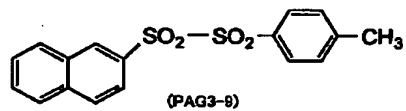
【化58】



67

【0150】

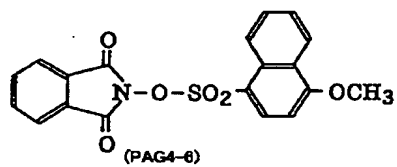
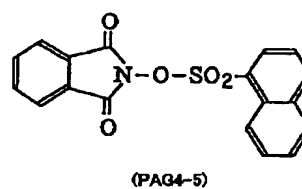
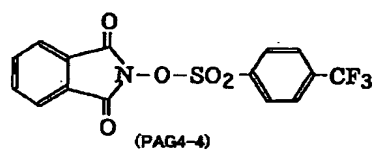
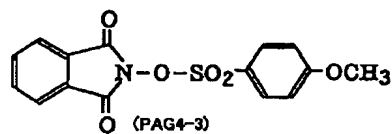
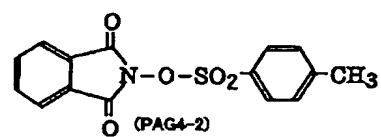
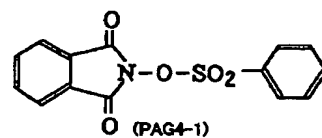
【化59】



【0151】

【化60】

68



10

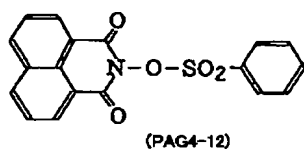
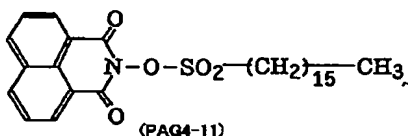
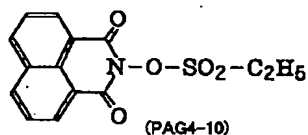
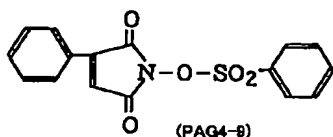
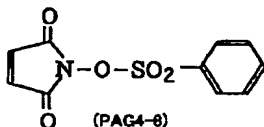
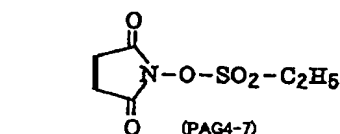
20

30

【0152】

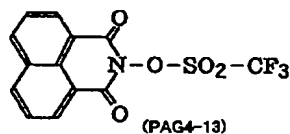
【化61】

69



【0153】

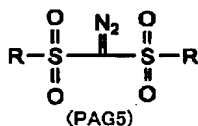
【化62】



【0154】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾスルホン誘導体。

【0155】

【化63】



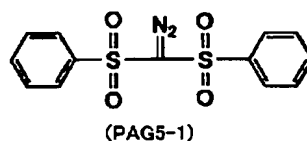
【0156】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、

70

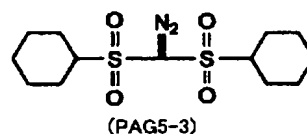
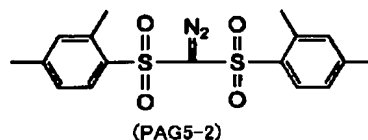
これらに限定されるものではない。

【0157】

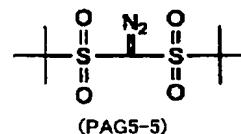
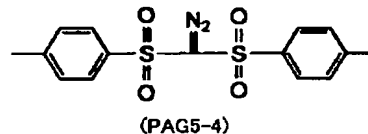
【化64】



10



20



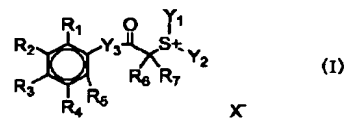
【0158】また、上記化合物の他に、下記一般式

(I) で表される化合物も本発明の成分(B)の酸発生

30 剤として有効に用いられる。

【0159】

【化65】



式(I)中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 $R_4$ 及び $R_5$ は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 $Y_1$ 及び $Y_2$ は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して環を形成してもよい。 $Y_3$ は、単結合または2価の連結基を表す。 $X^-$ は、非求核性アニオンを表す。但し、 $R_1$ から $R_3$ の少なくとも1つと $Y_1$ 又は $Y_2$ の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 $R_1$ から $R_3$ の少なくとも1つと $R_4$ 又は $R_5$ の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 $R_1$ から $R_3$ のいずれか、若しくは、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれか

50

の位置で、連結基を介して結合し、式(1)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0160】 $R_1 \sim R_5$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6~14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0161】 $Y_1$ 及び $Y_2$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0162】 $Y_1$ 及び $Y_2$ のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0163】ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6~14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。 $Y_1$ 及び $Y_2$ のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0164】 $Y_1$ と $Y_2$ とは結合して、式(1)中の $S^*$ とともに、環を形成してもよい。この場合、 $Y_1$ と $Y_2$ とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4~10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。また、 $Y_1$ と $Y_2$ と結合して、式(1)中の $S^*$ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0165】上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコ

キシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~5）等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1~5）で置換されていてもよい。また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0166】 $Y_3$ は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （ $R$ は、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0167】 $X^-$ の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0168】アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6~14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0169】上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0170】ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1~15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、

プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0171】アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数

6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0172】上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を

【0173】その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

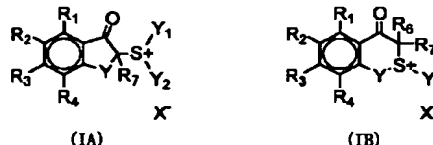
【0174】尚、本発明の式(Ⅰ)において、 $R_1$ から $R_5$ の少なくとも1つと $Y_1$ 又は $Y_2$ の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 $R_1$ から $R_5$ の少なくとも1つと $R_6$ 又は $R_7$ の少なくとも1つが結合して

環が形成されている。式(Ⅰ)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。また、 $R_1$ から $R_7$ のいずれか、若しくは、 $Y_1$ 又は $Y_2$ のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(Ⅰ)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0175】さらに式(Ⅰ)の化合物は、下記一般式(ⅠA)又は(ⅠB)であるのが好ましい。

【0176】

【化66】



【0177】式(ⅠA)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 及び $X^-$ は、上記式(Ⅰ)中のものと同様であり、 $Y$ は、単結合又は2価の連結基を表す。式(ⅠB)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Y_1$ 及び $X^-$ は、上記式(Ⅰ)中のものと同様であり、 $Y$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0178】 $Y$ は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ ( $R$ は、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。式(ⅠA)中、 $Y$ としてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ +シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

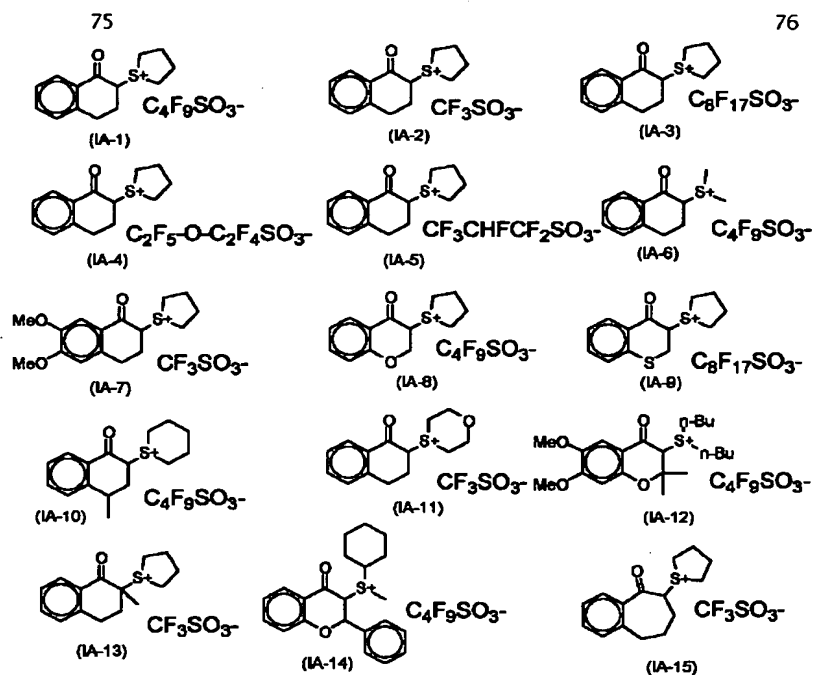
【0179】式(ⅠA)に示す化合物は、対応する $\alpha$ -ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンをシリルエノールエーテルに変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(ⅠB)に示す化合物は、アリールアルキルスルフィドに $\alpha$ -又は $\beta$ -ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ることができる。

【0180】以下に、上記式(Ⅰ)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0181】

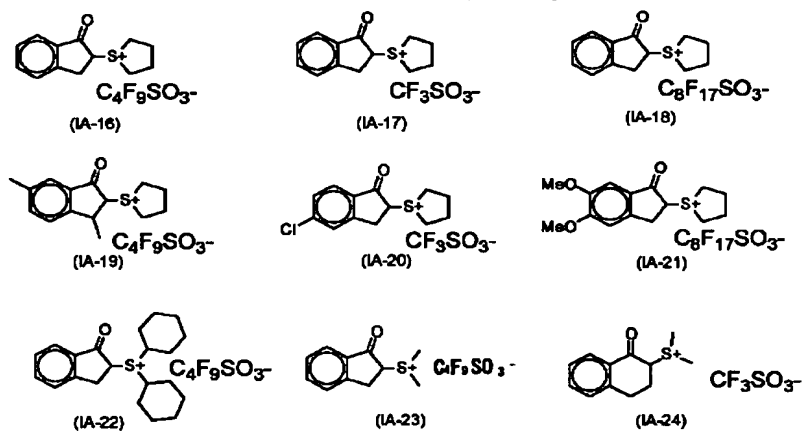
【化67】





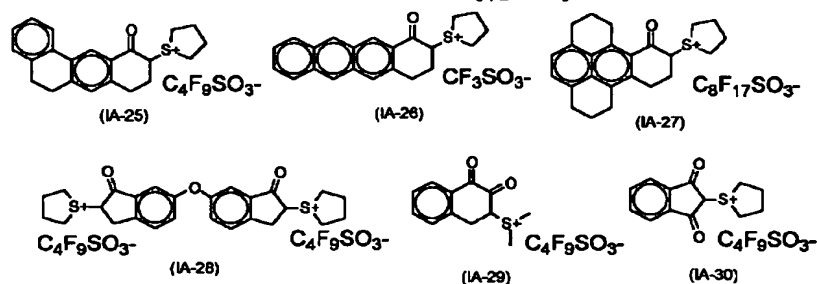
【0182】

\*20\*【化68】



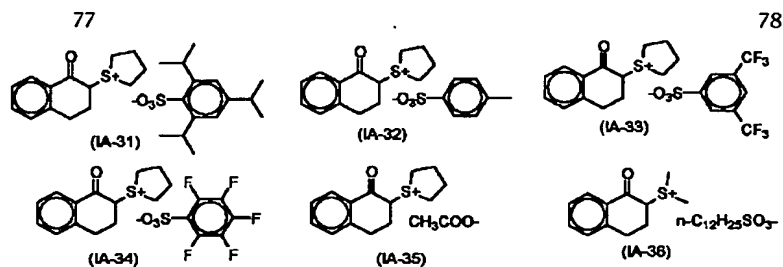
【0183】

※※【化69】



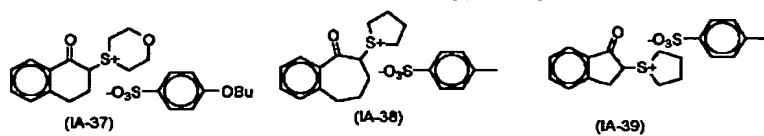
【0184】

【化70】



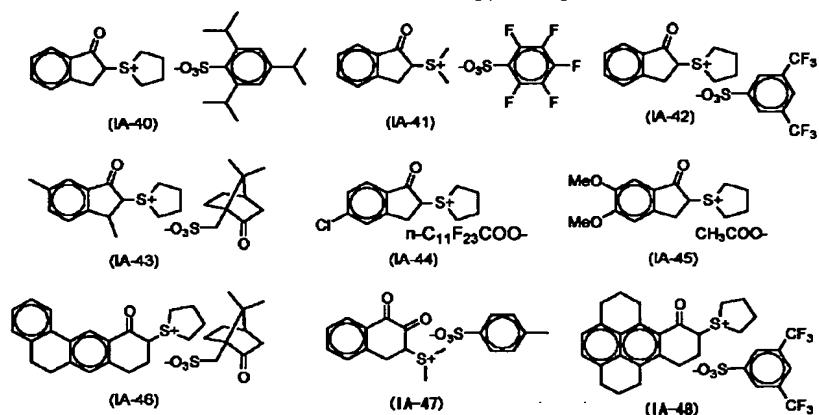
【0185】

\* \* 【化71】



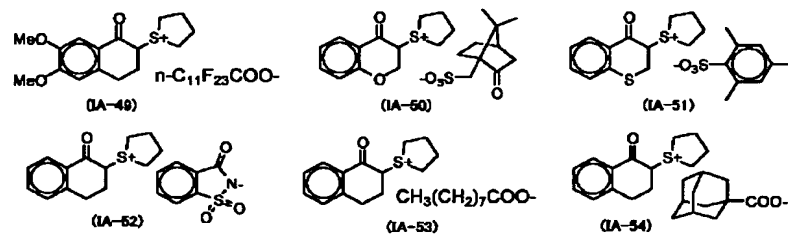
【0186】

※ ※ 【化72】



【0187】

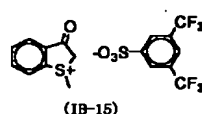
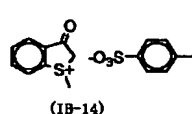
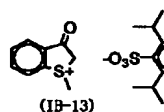
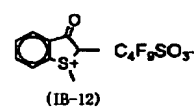
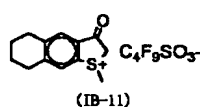
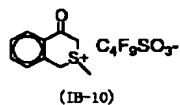
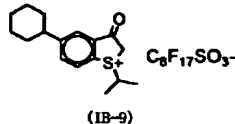
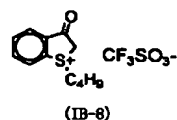
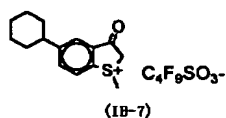
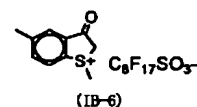
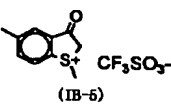
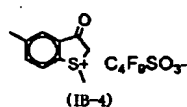
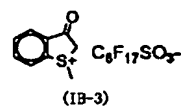
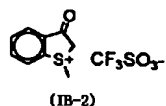
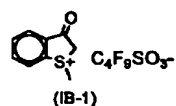
★ ★ 【化73】



【0188】

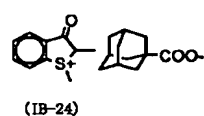
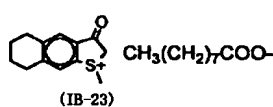
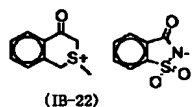
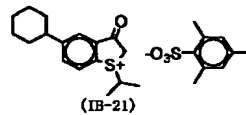
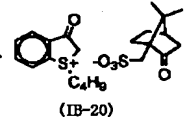
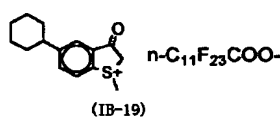
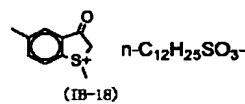
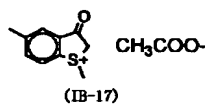
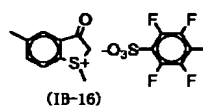
【化74】

79



【0189】

\* \* 【化75】



【0190】上記一般式(1)で表される酸発生剤の具体例において、(IA-1)～(IA-30)及び(1B-1)～(1B-12)がより好ましい。

【0191】上記式(1)の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0192】(B)成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、

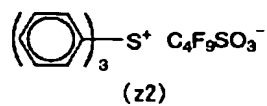
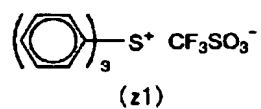
0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0193】本発明に使用される(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

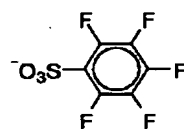
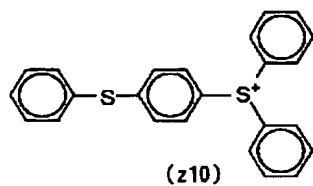
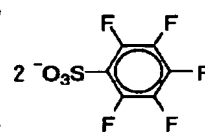
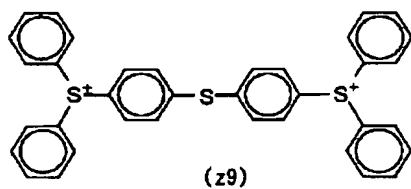
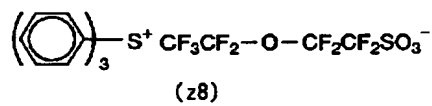
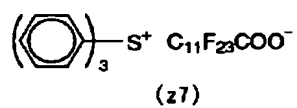
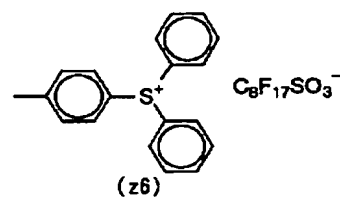
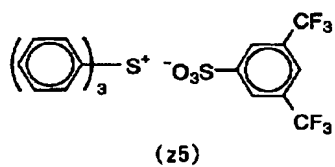
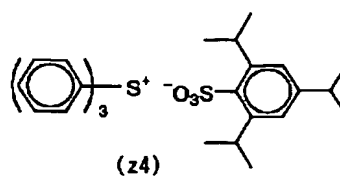
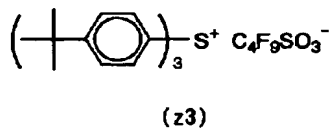
【0194】

【化76】

81



82

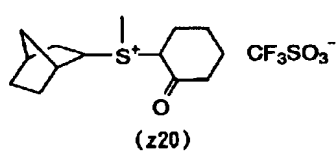
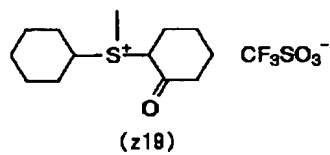
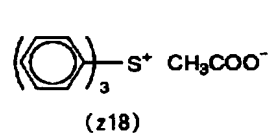
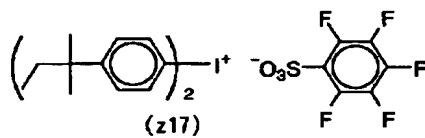
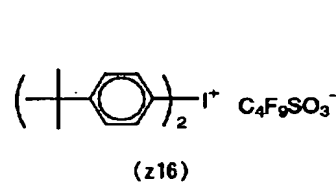
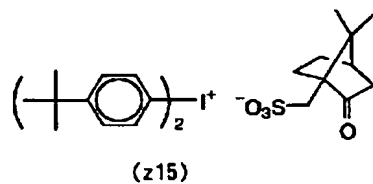
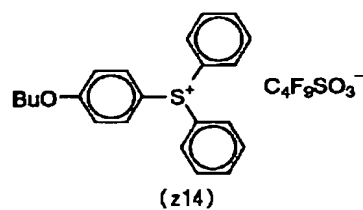
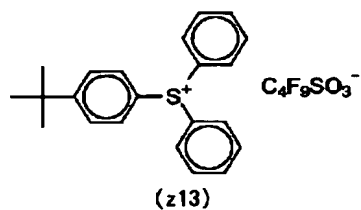
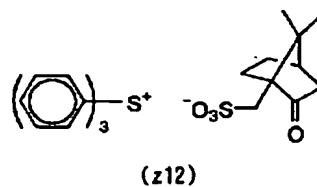
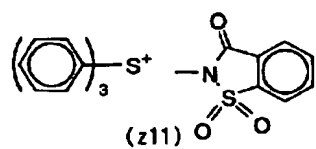


【0195】

【化77】

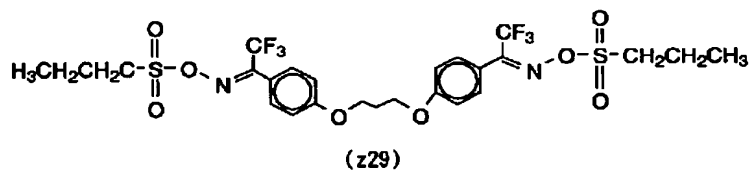
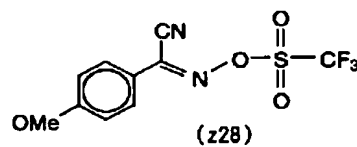
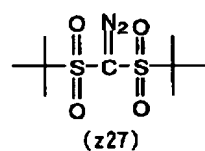
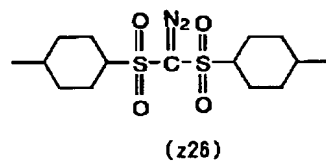
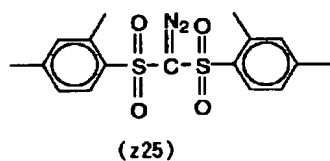
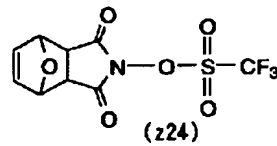
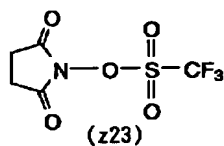
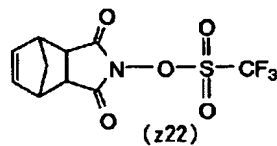
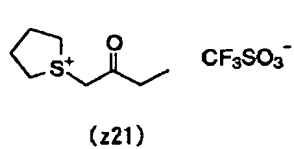
83

84



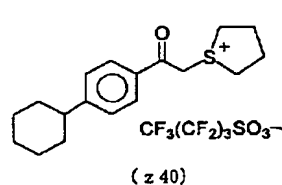
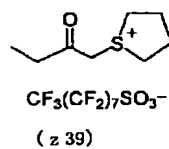
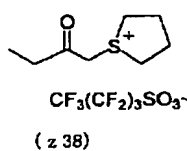
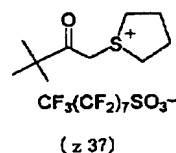
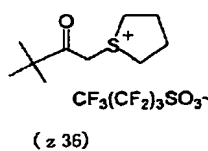
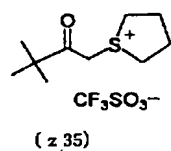
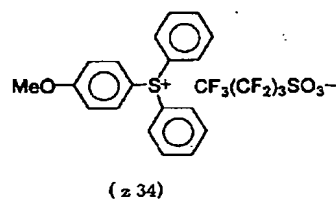
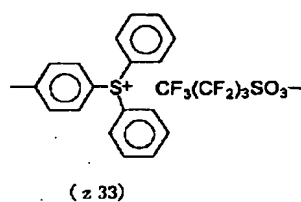
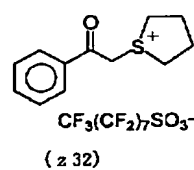
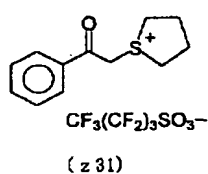
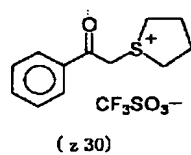
[0196]

[化78]



【0197】

\* \* 【化79】

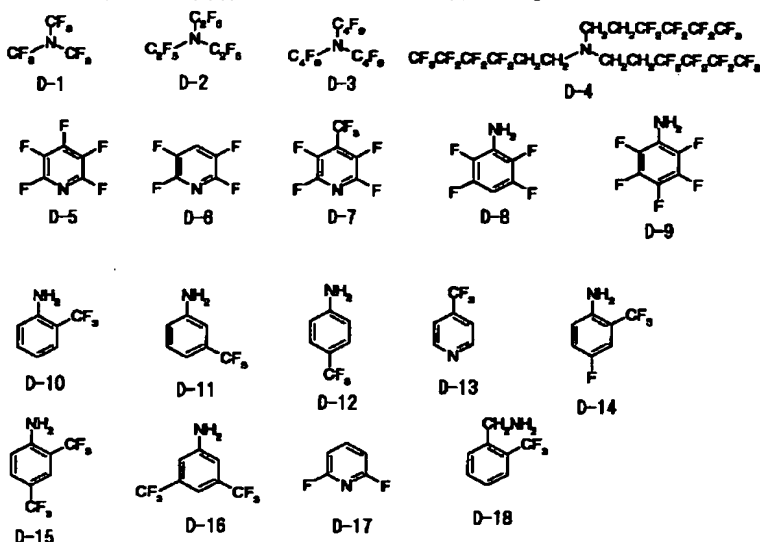


87

【0198】〔(D)成分 少なくとも一つのフッ素原子を含有する含窒素化合物〕(以下、単に含窒素化合物と呼ぶことがある)

本発明のポジ型レジスト組成物は、(D)少なくとも一つ、好ましくは1~30個のフッ素原子を含有する含窒素化合物を含有する。

【0199】これら含窒素化合物は、分子内のいずれかの位置に少なくとも一つのフッ素原子を含有していれ \*



【0202】これら含窒素化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。(D)含窒素化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。少なすぎると含窒素化合物の添加の効果が充分ではなく、一方、多すぎると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0203】〔(C)成分 フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤〕本発明のポジ型レジスト組成物には、(C)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0204】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界

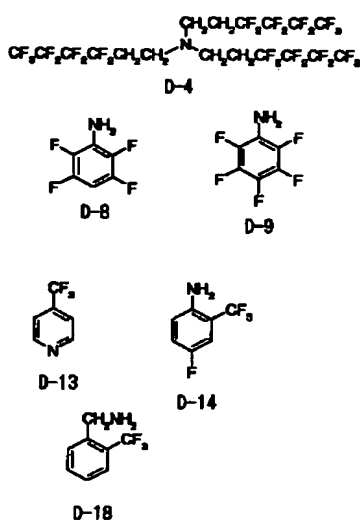
88

\*ば、限定されるものではなく、フッ素原子の位置は、主骨格に直接結合していてもよいし、側鎖に結合してもよい。

【0200】本発明の(D)成分の含窒素化合物としては、例えば下記に示される化合物が例示されるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0201】

【化80】



面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK P-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

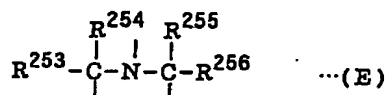
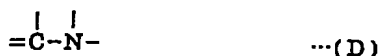
【0205】界面活性剤を含有する場合、その配合量は本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0206】〔(E)成分 酸拡散抑制剤〕本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する

目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0207】

【化81】



【0208】ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10個のアルキル基、炭素数1～10個のアミノアルキル基、炭素数1～10個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R<sup>253</sup>とR<sup>252</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>は、同一でも異なってもよく、炭素数1～10個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物か、又は脂肪酸3級アミンである。

【0209】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノビリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルビリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0210】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2-ジメチルアミノビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、2-ジエチルアミノビリジン、2-(アミノメチル)ビリジン、2-アミノ-3-メチルビリジン、2-アミノ-4-メチルビリジン、2-アミノ-5-メチルビリジン、2-アミノ-6-メチルビリジン、3-アミノエチルビリジン、4-アミノエチルビリジン、

【0211】3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0212】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0213】[本発明の組成物に使用されるその他の成分]

#### (1) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かし、支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、



トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0214】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0215】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0216】尚、本発明のレジスト組成物は、如何なる露光源のための組成物であってもよいが、特に180nm以下の波長の遠紫外光による露光用の組成物であるのが好ましい。

【0217】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

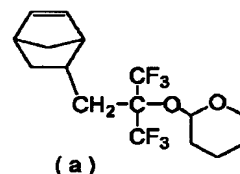
【0218】[合成例1] 1Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4g(0.10モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチルエステル19.4g(0.10モル)の1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン150ml溶液を入れ、窒素雰囲気下200psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20g(0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2gの1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエチレン15ml溶液を20分かけて注入

し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(1)23.5gを得た。GPC測定により、樹脂(1)の分子量は重量平均(Mw)で6,200であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(1)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/ノルボルネン/(B-16)=45/30/25であった。

【0219】[合成例2] 下記モノマー(a)14.3g(0.04モル)、無水マレイン酸3.9g(0.04モル)、t-ブチルアクリレート2.6g(0.02モル)をMEK100mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製)0.2gを加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をt-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(2)12.1gを得た。GPC測定により、樹脂(2)の分子量は重量平均(Mw)で8,900であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(2)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)/無水マレイン酸/(B-4)=39/38/23であった。

【0220】

【化82】

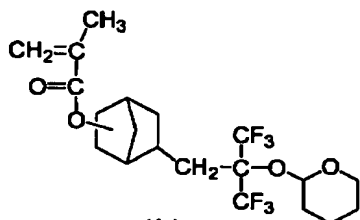


【0221】[合成例3] 下記モノマー(b)6.7g(0.015モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート1.4g(0.006モル)、メバロニックラクトンメタクリレート1.8g(0.009モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gとモノマー(b)15.6g(0.035モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート3.3g(0.014モル)、メバロニックラクトンメタクリレート4.2g(0.021モル)の1-メトキシ-2-プロパノール70ml溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤0.1gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1)1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(3)1

5. 8 gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw) で10,200であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(3)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-30)/(B-7)/(B-11)=48/21/31であった。

【0222】

【化83】



(b)

10

\*

表1. 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(4)	(F-1)/(B-20)/(B-23) =45/25/30	5,800
(5)	(F-1)/(F-21)/(B-16) =48/33/19	4,500
(6)	(F-22)/無水マレイン酸/(B-8) =42/39/19	8,700
(7)	(F-30)/(F-48)/(B-2) =42/17/41	12,600
(8)	(F-50)/(B-7)/(B-11) =31/35/34	9,200
(9)	(F-55)/無水マレイン酸/(B-4) =40/37/23	7,400
(10)	(F-16)/無水マレイン酸/(B-8) =43/34/23	6,300
(11)	(F-26)/無水マレイン酸/(B-12) =40/33/27	8,900
(12)	(F-31)/(F-42)/(B-8) =44/18/38	11,600

【0225】[合成例13] 1 Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4 g (0.10モル)、下記モノマー(a) 35.8 g (0.10モル)の1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン150 ml溶液を入れ、窒素雰囲気下200 psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20 g (0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2 gの1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン15 ml溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2 L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(13) 37.4 gを得た。GPC測定により、樹脂(13)の分子量は重量平均(Mw)で8,800であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(13)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-21)/ノルボルネン=48/30/22であった。

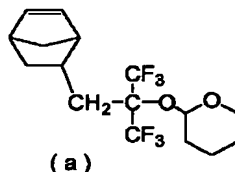
【0226】

【化84】

\*【0223】[合成例4~12]以下、同様にして表1に示す本発明(A)の樹脂を合成した。

【0224】

【表1】

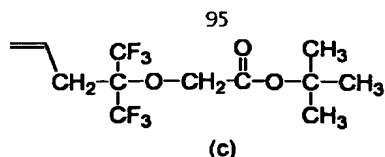


(a)

【0227】[合成例14] 合成例13のモノマー(a)の代わりに、下記モノマー(c) 32.2 g (0.04モル)を用い、以下合成例13と同様にして、本発明の樹脂(14) 34.1 gを合成した。GPC測定により、樹脂(14)の分子量は重量平均(Mw)で7,400であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(14)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-15)/ノルボルネン=49/25/26であった。

【0228】

【化85】



96

\*【0229】【合成例15～22】以下、同様にして表2に示す本発明(A)の樹脂を合成した。

【0230】

【表2】

\*

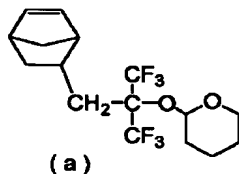
表2. 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(15)	(F-1)/(F-16)/ノルボルネン =45/26/29	8,700
(16)	(F-1)/(F-20)/(B-4) =48/30/22	9,300
(17)	(F-2)/(F-22)/(B-4) =42/39/19	7,900
(18)	(F-7)/(F-20)/ノルボルネン =35/33/32	6,400
(19)	(F-12)/(F-21)/ノルボルネン =23/38/39	5,800
(20)	(F-1)/(F-25)/(B-4) =48/23/29	7,200
(21)	(F-1)/(F-16)/(B-16) =44/26/40	9,500
(22)	(F-1)/(F-15)/(B-16) /ノルボルネン =38/21/21/20	10,900

【0231】【合成例23】下記モノマー(a) 14.3 g (0.04モル)、無水マレイン酸 3.9 g (0.04モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸パーフルオロオクチルエチル 11.7 g (0.02モル)をMEK 100 mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製) 0.2 gを加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2 g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をt-ブチルメチルエーテル1 L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(23) 16.2 gを得た。GPC測定により、樹脂(23)の分子量は重量平均(Mw)で8,700であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(23)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)/(F-55)/無水マレイン酸=42/18/40であった。

【0232】

【化86】



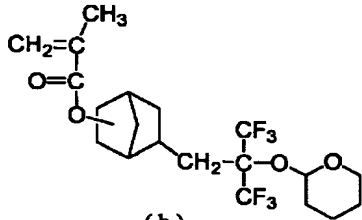
【0233】【合成例24】下記モノマー(b) 6.7 g (0.015モル)、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート 2.7 g (0.005モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート 1.2 g (0.005モル)、

5モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 1.0 g (0.005モル)を1-メトキシ-2-プロパノール 30 mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65) 0.1 gとモノマー(b) 15.6 g (0.035モル)、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート 6.4 g (0.012モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート 2.8 g (0.012モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 2.4 g (0.012モル)の1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤0.1 gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1) 1 Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(24) 21.5 gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw)で10,500であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(24)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-30)/(F-48)/(B-7)/(B-11)=48/15/18/19であった。

【0234】

【化87】

97



(b)

\*

表3. 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(25)	(F-15)/(F-58)/無水マレイン酸 = 30/24/46	9,700
(26)	(F-16)/(F-55)/(B-4)/ 無水マレイン酸 = 26/14/22/38	10,600
(27)	(F-21)/(F-60)/(B-4)/ 無水マレイン酸 = 28/14/21/37	8,500
(28)	(F-21)/(F-64)/無水マレイン酸 = 37/23/40	9,400
(29)	(F-25)/(F-55)/(B-4)/ 無水マレイン酸 = 21/18/25/36	7,800
(30)	(F-30)/(F-50)/(B-2)/ (B-12) = 45/16/15/24	10,400
(31)	(F-30)/(F-53)/(B-8)/ (B-11) = 40/18/25/17	9,700
(32)	(F-30)/(F-54)/(B-7)/ (B-13) = 38/15/31/16	9,900

【0237】[合成例33] 4-[ビス(トリフルオロ  
メチル)-ヒドロキシメチル]スチレン13.5g

(0.05モル)、メタクリロニトリル3.4g (0.  
05モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100ml  
に溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤  
として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニ  
トリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)

0.1gを加え、3時間攪拌した。更にV-65を0.  
1g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をメ  
タノール/ト-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪  
拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した  
樹脂を濾別、真空中乾燥後、THF100mlに溶解  
し、エチルビニルエーテル2.9g(0.04モル)を  
加え、p-トルエンスルホン酸を触媒量添加して、室温※

98  
\*【0235】[合成例25~32]以下、同様にして表  
3に示す本発明の樹脂(A)を合成した。

【0236】

【表3】

※にて8時間攪拌した。反応液にトリエチルアミンをp-  
トルエンスルホン酸触媒の2倍量加えて反応を停止さ  
せ、超純水3L中に激しく攪拌しながら投入した。析出  
した樹脂を濾別、乾燥して本発明の樹脂(33)14.  
1gを得た。GPC測定により、樹脂(33)の分子量  
は重量平均(Mw)で10,900であった。またC<sup>13</sup>-  
NMR、IR測定により、樹脂(33)の組成を調べ  
たところ、モル比で構造例(F-39)/(F-42)  
/(C-10)=16/36/48であった。

【0238】[合成例34~40]以下同様にして、表  
4に示す本発明の樹脂(A)を合成した。

【0239】

【表4】

表4. 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(34)	(F-39)/(F-41)/(C-10) = 14/38/48	11,100
(35)	(F-44)/(C-10) = 53/47	9,800
(36)	(F-42)/(C-12) = 55/45	10,700
(37)	(F-39)/(F-43)/(C-10) = 13/39/48	12,600
(38)	(F-1)/(F-21)/(C-5) = 40/35/25	6,800
(39)	(F-19)/無水マレイン酸/(C-8) = 35/33/32	8,300
(40)	(F-1)/(B-4)/(C-8) = 43/34/23	7,400

## 【0240】[合成例41~68]

## 樹脂(42)の合成

還流管及び窒素導入管を備えた100mlの3つ口フラスコ中に、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)スチレン(セントラル硝子社製)、4-(1-メトキシエトキシ)スチレン(東ソー社製)を各々モル比50/50の割合で仕込んだ後、テトラヒドロフランを加え、モノマー濃度30重量%の反応液全30gを調整した。それを攪拌及び窒素気流下65℃まで加熱した。アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)を

前記2つのモノマー合計のモル数に対して5.0モル%添加し、窒素気流下攪拌しながら8時間反応させた。得\*

表5

樹脂	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(41)	(II-1)/(A-1)=48/52	8,900
(42)	(II-1)/(A-2)=49/51	10,200
(43)	(II-1)/(A-3')=53/47	5,800
(44)	(II-1)/(A-10)=61/39	9,200
(45)	(II-1)/(A-19)=64/36	8,500
(46)	(II-1)/(A-34)=60/40	8,600
(47)	(II-1)/(A-35)=51/49	8,800
(48)	(II-1)/(A-36)=50/50	8,400
(49)	(II-2)/(A-19)=64/36	10,100
(50)	(II-1')/(A-20)=61/39	9,200
(51)	(II-1'')/(A-26)=55/45	9,100
(52)	(II-3)/(A-26)=49/51	7,800
(53)	(II-4)/(A-26)=52/48	12,100
(54)	(II-1)/(B-1)=58/42	14,200
(55)	(II-1)/(B-1')=70/30	16,600
(56)	(II-1)/(B-7)=78/22	9,200
(57)	(II-1)/(B-8)=73/27	8,400
(58)	(II-1)/(B-12')=69/31	8,600
(59)	(II-1)/(A-19)/(VII-2)=64/26/10	9,200
(60)	(II-1)/(A-19)/(F-1)=63/27/9	8,900
(61)	(II-1)/(A-19)/(III-1)=60/33/7	9,000
(62)	(II-1)/(A-19)/(F-7)=58/33/9	9,500
(63)	(II-1)/(A-19)/(F-19)=51/33/16	10,200
(64)	(II-1)/(B-4)/(VII-2)=61/24/15	10,600
(65)	(II-1)/(B-12'')/(F-2)=59/33/8	10,000
(66)	(II-1)/(B-10)/(III-3)=56/30/14	7,200
(67)	(II-3)/(B-8)/(F-7)=49/36/15	9,200
(68)	(II-4)/(B-12')/(F-24)=59/33/8	8,300

## 【0242】実施例1~22及び比較例1~3

上記表1~5に示した樹脂1.36g、トリフェニルシルホニウムのノナプレート塩0.04gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解し、これに、下記表6に記載されるフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤0.01g、少なくとも一つのフッ素原子を含有する含窒素化合物を実施例1~18では0.005g、実施例19~22では0.025g、更に(E)成分を実施例19~22では0.0025g、比較例1~3では0.005g添加して、本発明のレジスト組成物を調製した。

【0243】各試料溶液を0.1μmのテフロン(登録

＊られた反応液にヘキサン200mlを添加し、生成したポリマーを溶液から沈殿させて未反応モノマーを分離精製した。C<sup>13</sup>-NMRから求めたポリマー組成は、49/51であった。得られたポリマーをGPC(THF溶媒中、標準ポリスチレン換算)にて分析したところ、重量平均分子量10,200、分散度2.20、ポリマー中に含まれる分子量1000以下の割合は15重量%であった。以下、同様にして表5に示す本発明の樹脂

## 【0241】

## 【表5】

商標)フィルターで濾過した後、スピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、Canon社KrFエキシマステッパー(FPA-3000EX5)を用い画像露光を行ない、110℃、90秒にて後加熱した後、0.262NのTMAH水溶液で現像することにより0.5μmのL/Sのパターンを形成させた。

## 【0244】

## 【表6】

表6

	(A)成分 樹脂	(C)成分 界面活性剤	(D)成分 フッ素原子含有 重合化合物	(E)成分
実施例1	1	W-1	D-1	-
実施例2	15	W-2	D-2	-
実施例3	27	W-3	D-3	-
実施例4	10	W-4	D-4	-
実施例5	22	W-1	D-5	-
実施例6	42	W-2	D-6	-
実施例7	5	W-3	D-7	-
実施例8	45	W-4	D-8	-
実施例9	13	W-1	D-9	-
実施例10	48	W-2	D-10	-
実施例11	50	W-3	D-11	-
実施例12	12	W-4	D-12	-
実施例13	40	W-1	D-13	-
実施例14	25	W-2	D-14	-
実施例15	38	W-3	D-15	-
実施例16	21	W-4	D-16	-
実施例17	33	W-1	D-17	-
実施例18	35	W-2	D-18	-
実施例19	19	W-3	D-3	TBA
実施例20	31	W-4	D-13	TBA
実施例21	30	W-1	D-7	DBN
実施例22	18	W-2	D-10	DPA
比較例1	10	W-1	-	TBA
比較例2	36	W-1	-	DBN
比較例3	43	W-1	-	DPA

【0245】表中、界面活性剤W1～W4は、以下を表す。

W1：メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

30

W2：メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

【0246】また、（E）成分の略号は、以下を表す。

TBA：トリブチルアミン

DBN：ジアザビスクロノネン

DPA：2，6-ジイソプロピルアニリン

【0247】（評価試験）

40

〔現像欠陥〕：上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール（株）製KL A-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。表6及び表7の結果から、本発明の組成物を用いた塗膜の透過率測定値は、ほぼ50%を超え、157nmに十分な透過性を有することが判る。性能評価結果を表7に示した。

【0248】

【表7】

	現像欠陥
実施例1	8
実施例2	9
実施例3	7
実施例4	8
実施例5	9
実施例6	7
実施例7	8
実施例8	8
実施例9	9
実施例10	7
実施例11	8
実施例12	8
実施例13	9
実施例14	7
実施例15	7
実施例16	9
実施例17	8
実施例18	7
実施例19	7
実施例20	9
実施例21	8
実施例22	7
比較例1	46
比較例2	29
比較例3	32

\*【0249】表7の結果より、少なくとも一つのフッ素原子を含有する含窒素化合物を加えた本発明の組成物は、同成分のない比較例に比べ、現像欠陥が非常に少ないことが判る。

【0250】

【発明の効果】本発明により、現像欠陥の問題が改良されたポジ型レジスト組成物を提供できる。

10

20

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 8 F 16/38

C 0 8 F 16/38

20/22

20/22

20/28

20/28

20/44

20/44

32/04

32/04

G 0 3 F 7/004

5 0 1

G 0 3 F 7/004

5 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03

BE00 BG00 CC20 FA03 FA12

FA17

4J100 AB07P AB07Q AC26P AC27P

AE38R AK32Q AL03R AL08P

AL08Q AL08R AL08S AM02P

AR11P AR11Q AR11R BA02P

BA02Q BA03Q BA11Q BA15R

BA20R BB10P BB18Q BB18R

BB18S BC08P BC09Q BC09R

BC53P BC53Q CA04 CA05

CA06 DA39 FA03 JA38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**